

Photocatalytic Process using Green Iron Nanoparticles for azo dye degradation from aqueous solution

Taher Shahryari

Assistant Professor ,Social Determinants of Health Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

Rasol Khosravi

Assistant Professor ,Social Determinants of Health Research Center, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

Ahmad Khosravi Baghdadeh

* MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran
(Corresponding Author):
Email: ahmadkhosravybaghdadeh@gmail.com

Adeleh Esform

MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

Received: 2019/10/12

Accepted: 2020/01/15

Document Type: Research article

ABSTRACT

Background and Aim: Nowadays, environmental pollution is a major problem for human life. Dye is one of the most important environmental pollutants found in industrial wastewater, especially in textile industry wastewater. Therefore, the aim of this study was to evaluate photocatalytic effect of green iron nanoparticles in degradation of Reactive red 198 dye.

Materials and Methods: The present study was performed laboratory using a batch reactor under UV A irradiation. In this study, the effect of different variables including pH (3-11), dye concentration (10-100 mg/l), catalyst dosage (0/0005-0/006 mg/l) and contact time (5-30 min) were investigated. The characterization of prepared nanoparticles were studied using different techniques such as TEM, FESEM and FTIR analysis. The obtained data were analyzed by Excel software.

Results: the photocatalytic tests showed high performance of NPs for dye degradation as catalyst in photocatalytic process. The highest removal efficiency achieved 96.2% at pH 3, catalyst dosage 0/003g/L, contact time 25 min, and for dye concentration 25 mg/L.

Conclusion: the results show that the photocatalytic process using green iron nanoparticles can be used with a suitable function to removal of reactive red 198 from aqueous solutions.

Keywords: Photocatalytic, Green iron nanoparticles, Reactive Red 198 dye, Aqueous solutions.

► **Citation:** Shahryari T, Khosravi R, Khosravi Baghdadeh A, Esform A. Photocatalytic Process using Green Iron Nanoparticles for azo dye degradation from aqueous solution. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2020;6 (1):11-22.

بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات سبز آهن در حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی

ظاهر شهریار

استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

رسول خسروی

استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

احمد خسروی بغدادی

* دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران (نویسنده مسئول): پست الکترونیک: ahmadkhosravybaghdadeh@gmail.com

عادلہ اسفرم

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۵

نوع مقاله: مقاله اصیل پژوهشی

چکیده

زمینه و هدف: امروزه آلودگی محیطی به‌عنوان یک مشکل اساسی زندگی روزمره انسان‌هاست. رنگ یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست است که در پساب صنایع به‌خصوص صنایع نساجی به وفور مشاهده می‌شود. به همین دلیل مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات سبز آهن در حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: این مطالعه از نوع آزمایشگاهی است که با استفاده از یک راکتور ناپیوسته همراه لامپ UVA انجام شد. در این مطالعه اثر متغیرهای مختلف از جمله: pH (۳-۱۱)، غلظت رنگ ری اکتیو رد (۱۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، دوز (۰/۰۰۵-۰/۰۰۶ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۵-۳۰ دقیقه) بررسی گردید. جهت بررسی خصوصیات نانوذرات از تکنیک‌های مختلف TEM، FESEM و FTIR استفاده شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار اکسل انجام گرفت.

یافته‌ها: آنالیزهای مختلف نشان داد که نانوذرات سبز آهن تشکیل شده بیشترین درصد حذف در pH=۳، دوز نانوکاتالیست ۰/۰۰۳ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۵ دقیقه و غلظت رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۹۶/۲٪ به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج مشخصه‌یابی‌ها نشان داد که کاتالیست به خوبی سنتز شده است. فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات سبز آهن می‌تواند با کارایی مناسبی جهت حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی استفاده گردد.

کلید واژه‌ها: رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، فتوکاتالیست، محلول‌های آبی، نانوذرات سبز آهن.

◀ **استناد:** شهریار ط، خسروی ر، خسروی بغدادی الف، اسفرم ع. بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات سبز آهن در حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. بهار ۱۳۹۹؛ ۶(۱): ۱۱-۲۲.

رنگ یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست است که در پساب صنایع به‌خصوص صنایع نساجی به وفور مشاهده می‌شود (۱). امروزه از رنگ‌ها در صنایع پلاستیک، پارچه، چرم و دارو به مقدار زیادی استفاده می‌شود، در نتیجه به مقدار زیادی در فاضلاب این‌گونه صنایع وجود دارد (۲). رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی و کاربرد آن‌ها به گروه‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند و بر اساس گروه عاملی شامل ۲۰-۳۰ گروه مختلف از جمله: آزو، تریالی متان، فتانوسیانین و آتراکینون هستند که در این میان رنگ‌های آزو، بیشترین درصد را به خود اختصاص داده‌اند (۳). همچنین بر اساس کاربردشان به انواع دایرکت، وات، راکتیو، دیسپرس و کاتیونی تقسیم‌بندی می‌شوند. رنگ‌های راکتیو به مقدار زیادی در صنایع نساجی استفاده می‌شوند، اما به دلیل اثرات زیست محیطی و بهداشتی، توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌اند. رنگ‌ها در فاضلاب صنایع پارچه به میزان ۱۰۰-۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر تخمین زده می‌شوند که می‌توانند خطرات بالقوه‌ای را به محیط زیست وارد کنند، به همین دلیل باید قبل از تخلیه تصفیه گردند (۴). فاضلاب‌های حاوی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ دارای مواد غیرقابل تجزیه‌پذیر هستند و COD (اکسیژن خواهی شیمیایی) بالایی هستند، در نتیجه میزان اکسیژن خواهی شیمیایی آنها بالاست (۵). رنگ‌های راکتیو بسیار محلول بوده و در طی فرآیندهای بیولوژیکی و شرایط هوازی به سختی حذف می‌گردند.

همچنین سبب مرگ در ماهی‌ها و سرطان در انسان می‌گردند (۶، ۷). در حال حاضر بیش از هزاران نوع مختلف رنگ در جهان تولید می‌گردد که در میان این رنگ‌ها، رنگ‌های آزو مانند راکتیو قرمز ۱۹۸ و ... بیشترین سهم را به خود اختصاص داده‌اند. رنگ‌های آزو دارای باند دوگانه $N=N$ بوده که حتی در غلظت‌های بسیار کم نیز باعث ایجاد رنگ در آب می‌گردند (۸). رنگ‌های آزو حدود ۶۰-۷۰٪ رنگ را به خود اختصاص داده‌اند (۹، ۱۰). این رنگ‌ها در شرایط هوازی مقاوم و در شرایط بی‌هوازی منجر به تولید آمین‌های

آروماتیک می‌شوند که سبب جهش‌زایی و سرطان می‌شوند (۱۱). در روش‌های حذف رنگ در محیط‌های آبی از فرآیندهای شیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی، بیوشیمیایی، انعقاد، جذب، فرآیندهای غشایی و فرآیندهای بیولوژیکی استفاده می‌گردد (۱۲). در این روش‌ها آلاینده تخریب نمی‌شود، فقط از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌گردد، همچنین به دلیل استفاده از مواد شیمیایی، باعث تولید لجن زیادی می‌گردند (۱۳، ۱۴).

در سال‌های اخیر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPS) پیشنهاد شده است که در این میان فرآیندهای فتوکاتالیستی به دلیل اینکه آلاینده را در حضور نور تخریب می‌کند و ساختار شیمیایی آلاینده را تغییر می‌دهد، مورد توجه قرار گرفته است (۱۵).

فرآیند فتوکاتالیستی، یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته است که در آن مواد آلی تحت نور مانند نور فرابنفش، خورشید و ... در حضور دی اکسید فلزی تجزیه می‌شوند (۱۶). در فرآیند فتوکاتالیستی در نتیجه جذب فتون با انرژی معادل یا بیشتر از شکاف انرژی ماده نیمه‌هادی، یک الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت ذره برانگیخته می‌کند. این پدیده منجر به تشکیل حفره یا سوراخ در باند ظرفیت و الکترون در باند هدایت شده (۱۳، ۱۶) و باعث تبدیل آلاینده به محصولات بی‌ضرر می‌شود. فرآیندهای فتوکاتالیستی به دلیل راندمان بالا، میزان دوز و انرژی مصرفی کم، کاربرد زیادی دارند (۱۷). فتوکاتالیست سرعت واکنش را در حضور نور بیشتر می‌کند، بدون اینکه تغییری در خصوصیات آن ایجاد شود و یا اینکه مصرف شود (۱۸). همچنین انتخاب نوع کاتالیست بسیار مهم است، زیرا کاتالیستی که استفاده می‌گردد، باید به‌طور کامل قابل بازیابی باشد و نیاز به زمان طولانی برای بازیابی نداشته باشد. کاتالیست باید به راحتی از محلول جدا شود و در نهایت نیاز به فیلتراسیون نداشته باشد (۱۹). نانوذره آهن صفر ظرفیتی به دلیل واکنش‌پذیری و سطح ویژه بالایی که دارد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این نانوذره به گونه‌های مختلفی تاکنون ساخته شده است که از آن جمله می‌توان کیتوزان و بورهیدرید

HCl (سدیم هیدروکسید، اسید کلریک) که همه محصول شرکت مرک و سیگما بودند، استفاده شد.

دستگاه‌های مورد استفاده شامل دستگاه آون خلا، صافی خلا (۰/۲۲ میکرون، ساخت کشور آلمان)، اولتراسونیک (Elmasonic E 30H، ساخت کشور آلمان)، همزن هیتر مغناطیسی، ترازوی مخصوص (مدل HR-200، ساخت کشور ژاپن) و اسپکتروفتومتر (PG انگلستان مدل UV/Vis Spectrometer T80+) بود.

سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات

ابتدا گیاه آویشن از اطراف شهر بیرجند جمع‌آوری گردید و پس از شست‌وشوی کامل در داخل آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک گردید. سپس پودر شد و به میزان ۶۰ گرم در ۱۰۰۰ سی‌سی آب مقطر بر روی هیتر مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد.

پس از سرد شدن، محلول مورد نظر از کاغذ صافی واتمن (۰/۲۲ میکرون) و پمپ خلا عبور و به این ترتیب عصاره‌گیری گیاه آویشن انجام شد. برای سنتز آهن، عصاره گیاه آویشن با کلرید فریک ۰/۱ مولار با نسبت ۴ به ۱ مخلوط گردید و به مدت ۱ ساعت تحت اولتراسونیک قرار گرفت. پس از آن لخته سیاه رنگی تشکیل شد که نانوذرات را نشان می‌دهد (۲۷، ۲۹).

به منظور اطمینان از تشکیل نانوذرات سبز از آنالیز (طیف سنج مادون قرمز) FTIR^۱ با استفاده از دستگاه مدل AVATAR 370، جهت اندازه‌گیری قطر و سایز نانوذرات سبز آهن از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM^۲ (مدل SIGMA VP-500, Zeiss, Germany) و همچنین جهت بررسی نمونه با بزرگ‌نمایی بیشتر از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM^۳ (مدل EM 10C-100 KV, Germany) استفاده گردید.

اکسیداسیون فوتوکاتالیستی

راکتور آزمایشگاهی با حجم مفید ۱۰۰ میلی‌لیتر و لامپ UVA

سنتز کربوترمال و استفاده از سیتریک اسید را نام برد (۲۰)، اما به دلیل تجمع آنها در محلول و مانع از پخش شدن آن، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۱). در این روش از مواد طبیعی مانند قند، عصاره گیاهان، ویتامین‌ها و ... به عنوان نانوذرات استفاده می‌گردد. در این میان، به نظر می‌رسد که مواد با پایه گیاهی، بهترین گزینه مناسب برای سنتز نانوذرات در مقیاس بزرگ باشند (۲۰). در این روش از عصاره محصولات طبیعی جهت سنتز سبز استفاده می‌شود. ترکیبات موجود در این محلول با نانوذره آهن (III) با هم دیگر ترکیب می‌شود و آهن صفر ظرفیتی را تشکیل می‌دهد (۲۲). از جمله مزایای این روش، نبود تجمع‌پذیری نانوذره، تهیه نانوذرات از مواد تجدیدپذیر و دوست‌دار محیط زیست و غیرسمی بودن آن است (۲۳). گیاهان مختلفی که تاکنون برای ساخت نانوذرات به روش سنتز سبز استفاده شده‌اند شامل: نعنا (۲۱) زنجبیل (۲۴)، برگ درخت بلوط، چای سبز و انار (۲۲) و گیاه اکالیپتوس (۲۵) است. گیاه آویشن به دلیل فراوان بودن، کامل و کوتاه بودن زمان واکنش، یکنواخت بودن اندازه آنها و متابولیسم ثانویه که سبب کاهش یون‌های دخیل می‌شود، استفاده می‌گردد (۲۶). تاکنون مطالعات مختلفی در خصوص حذف کروم شش ظرفیتی و همچنین به عنوان کاتالیزور در فرآیند فنتون در حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفته است که نتایج نشان داده است که راندمان بالایی جهت حذف آلاینده از محیط آبی را دارد (۲۷، ۲۸). با توجه به عدم انجام مطالعه‌ای در زمینه رنگ آزو ۱۹۸ با آهن سبز به وسیله گیاه آویشن، مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات سبز آهن در حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی انجام شد.

روش کار

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

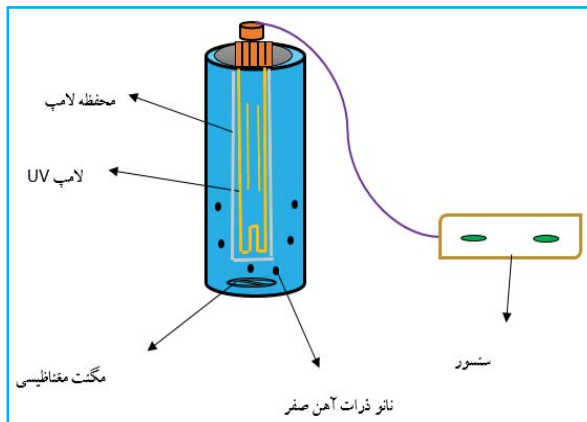
در این مطالعه که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد، سیستم به صورت ناپیوسته و در آزمایشگاه آب و فاضلاب انجام گرفت. از آویشن، رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، کلرید فریک (FeCl_۳)، NaOH

1. Fournier Transform Infrared Spectroscopy
2. Field Emission Scanning Electron Microscope
3. Transmission Electronic Microscope

$$\% R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100$$

رابطه ۱:

که در آن C_o و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ برحسب میلی گرم بر لیتر است (۳۱).

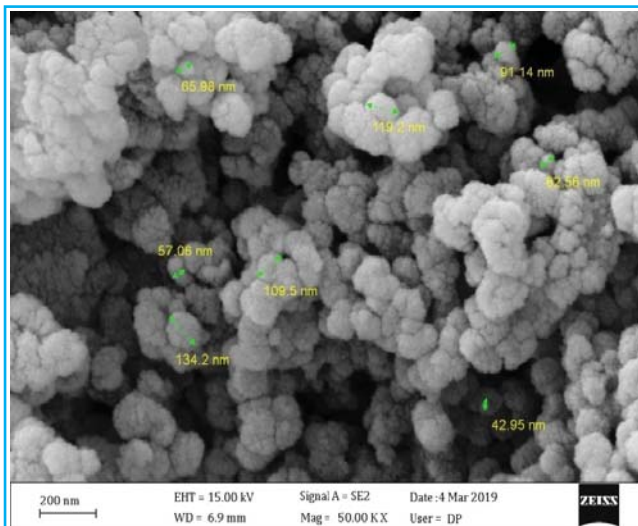


شکل ۱. پایلوت راکتور فتوکاتالیستی سبز آهن (۲۸)

یافته‌ها و بحث

خصوصیات نانوذرات سبز آهن

در این تحقیق به منظور تعیین مورفولوژی نانوذرات تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شد (شکل ۲).



شکل ۲. تصویر FESEM مربوط به نانوذرات آهن صفر

با توجه به تصویر، سطح میکروسفور آهن صفر بزرگ و متخلخل بود، بنابراین دارای خاصیت کاتالیزوری مناسبی است. همچنین تصاویر FESEM نانوذرات آهن صفر سنتز شده نشان

با طول موج تولیدی ۲۵۴ نانومتر و طول عمر ۸۰۰۰ ساعت و دارای شدت تابش ۶ وات و طول ۲۱ سانتی‌متر، برای واکنش فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱). به منظور تهیه غلظت‌های مختلف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، از محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شده؛ به این ترتیب که ابتدا مقدار ۱ گرم از رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ توسط ترازوی مخصوص وزن شده و سپس در یک بالن یک لیتری، توسط آب مقطر، به حجم ۱ لیتر رسانیده شد و سپس غلظت‌های مورد نظر تهیه گردید. برای انجام آزمایش ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول تهیه شده با غلظت مورد نظر به داخل راکتور منتقل گردید و نانوذره تولیدی به عنوان کاتالیست با غلظت مشخص (۰/۰۰۵-۰/۰۰۶ میلی گرم بر لیتر) به نمونه اضافه شده و بلافاصله راکتور فعال گردید. پس از گذشت زمان مورد نظر، نمونه‌ها توسط کاغذ صافی صاف گردید و سپس برای سنجش میزان رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ مورد استفاده قرار گرفت. بنابراین در این مطالعه، پارامترهای pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر)، دوز نانوکاتالیست (۰/۰۰۵-۰/۰۰۶ میلی گرم بر لیتر) و واکنش (۵-۳۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، مقدار معینی از محلول رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ با pH معین و غلظت مشخصی آماده گردید و در ارلن به مدت زمان مشخصی (۵-۳۰ دقیقه) توسط دستگاه شیکر همزده شد. آزمایش‌ها در هر مرحله با ثابت نگهداشتن همه پارامترها و تغییر دادن یکی از آنها انجام گرفت (۲۹).

سنجش غلظت باقی‌مانده ری اکتیو رد ۱۹۸ با دستگاه اسپکتوفتومتری در طول موج ۵۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار اکسل انجام شد (۳۰-۳۲). برای اطمینان از نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد و پس از محاسبه راندمان و به دست آمدن بهترین شرایط در هر مرحله، مقدار بهینه متغیرها مشخص گردید. محاسبه راندمان فرآیند توسط رابطه ۱ انجام گرفت.

با توجه به تصویر ۴، پیک ۳۳۹۶/۸۱ (عکس سانتی متر) مربوط به ارتعاش کشش O-H است که نشان دهنده جذب مولکول آب، پیک ۱۶۳۵/۳۵ (عکس سانتی متر) مربوط به ارتعاش کششی آلکانی C=C، پیک ۱۳۸۵/۴ (عکس سانتی متر) مربوط به گروه کربنات که از طریق هوا در اثر واکنش هیدروکسید با کربن دی اکسید به وجود آمده است و پیک ۱۱۱۲ (عکس سانتی متر) مربوط به ارتعاش کششی C-O گروه استری می باشد. همچنین طیف مادون قرمز در طول موج های پایین تر از ۷۰۰ نانومتر پیوندهای Fe-O را نشان می دهد، بنابراین پیک ۵۰۸/۶۶ (عکس سانتی متر) مربوط به Fe-O می باشد (۱۹).

پارامترهای مؤثر بر فرآیند تخریب رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸

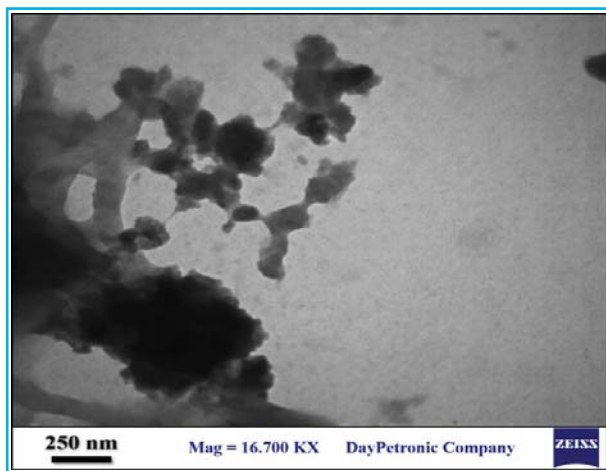
توسط نانوذرات سبز آهن

اثر pH

در این مطالعه اثر pH های مختلف (۳-۱۱) بر راندمان تخریب رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ توسط نانوکاتالیست سبز آهن در حضور نور UVA مورد بررسی قرار گرفت (۳۳، ۳۴). بر اساس نمودار ۱، بیشترین درصد حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ مربوط به فتوکاتالیست سبز آهن در حضور نور UV در pH برابر با ۳ به میزان ۹۸/۲٪ به دست آمد. راندمان تخریب در pH های اسیدی بیشتر بوده و pH از طریق توزیع بار بر سطح کاتالیست تأثیر می گذارد. رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ ساختار آنیونیک دارد و در pH های اسیدی، سطح کاتالیست به صورت مثبت در می آید، بنابراین تولید رادیکال های H⁺ به pH بیشتر شده و قدرت تخریب آلاینده بیشتر می شود، اما در محیط های قلیایی به دلیل این که سطح کاتالیست به صورت منفی در می آید و بار آلاینده منفی است، همدیگر را دفع می کنند و تولید رادیکال کمتر شده و در نتیجه راندمان تخریب کاهش پیدا می کند (۳۱، ۳۵). نتایج مطالعه کوئار و همکاران با عنوان تخریب فتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، نشان داد که فعالیت فتوکاتالیستی در pH های اسیدی به حداکثر میزان خود رسیده است (۳۶). همچنین در مطالعه ارمغان و همکاران که بر روی سه رنگ آزو صورت گرفت، در pH های اسیدی به دلیل ساختار آنیونی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، بیشترین راندمان حذف را داشتند (۳۷).

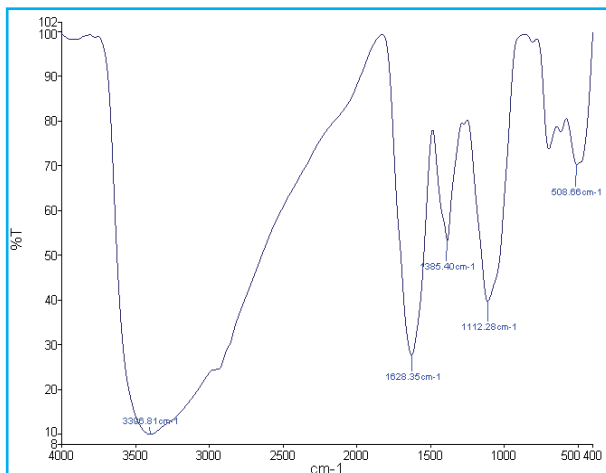
می دهد که قطر نانوذرات سنتز شده در محدوده ۳۰-۱۵۰ نانومتر می باشد. بسیاری از مطالعات نشان داده اند که واکنش پذیری نانوذرات کاملاً به اندازه ذره بستگی دارد.

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (TEM) شکل سایز و سطح نانوذرات آهن صفر با بزرگنمایی ۱۶/۷ KX (واحد بزرگنمایی میکروسکوپ) جهت بررسی نمونه با تفکیک بالاتر و بزرگنمایی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت و نتایج نشان داد که اندازه نانوذرات بین ۲۰-۴۰ نانومتر می باشد (تصویر ۳).



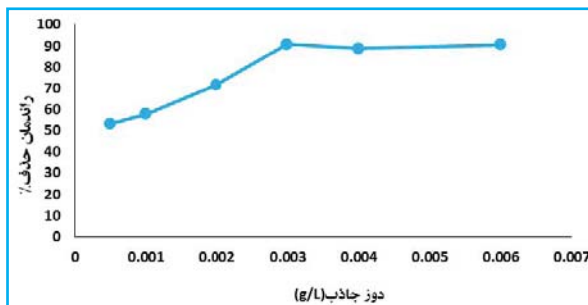
شکل ۳. تصویر TEM مربوط به نانوذرات آهن صفر

همچنین از آنالیز FT-IR جهت شناسایی گروه های عاملی نانوذرات آهن صفر استفاده شد (شکل ۴).



شکل ۴. تصویر FT-IR مربوط به نانوذرات آهن صفر

تعداد فوتون‌های جذب شده را افزایش می‌دهد و در غلظت‌های بالاتر منجر به پراکندگی نور می‌گردد (۳۸). نتایج مطالعه آفاجری و همکاران با عنوان حذف فتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ با استفاده از TiO_2 با مطالعه حاضر همخوانی داشت (۴۰).

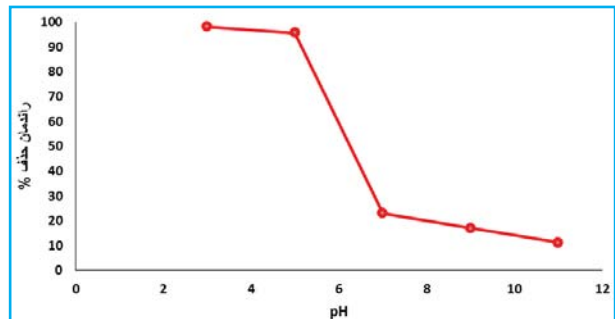


نمودار ۲. اثر دوز نانوذرات سبز آهن بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی (pH=۳، غلظت اولیه رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ برابر ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۵ دقیقه)

اثر غلظت اولیه و زمان تماس

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر بر فرآیند فتوکاتالیستی، غلظت اولیه آلاینده می‌باشد. زمان تماس نیز در این فرآیندها می‌تواند نقش بسیار مهمی داشته باشد. در نتیجه در این مطالعه اثر غلظت‌های مختلف در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس نمودار ۳، بیشترین راندمان تخریب مربوط به غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر در زمان تماس ۲۵ دقیقه به دست آمد. از آنجایی که تمام شرایط لازم جهت انجام آزمایش از جمله pH، شدت تولید رادیکال‌های آزاد و میزان دوز نانوکاتالیست و شدت تابش نور UV برای همه یکسان است، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت اولیه رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، آلاینده‌های جذب شده بر روی سطح نانوکاتالیست آهن سبز بیشتر شده که از رسیدن نور به سطح نانوکاتالیست جلوگیری کرده و مانع از شکاف می‌شود و راندمان تخریب کاهش پیدا می‌کند، بنابراین راندمان تخریب در غلظت‌های پایین‌تر نسبت به غلظت‌های بالاتر بهتر می‌باشد (۴۱).

بر اساس نمودار ۲، با افزایش زمان واکنش، میزان تخریب بیشتر می‌شود؛ به طوری که تا ۲۵ دقیقه تولید رادیکال‌های آزاد با



نمودار ۱. تعیین تأثیر pH محلول بر کارایی حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی توسط فرآیند فتوکالیستی در حضور نانوذرات سبز آهن و تعیین pH بهینه (غلظت رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸؛ ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، دوز نانوذره سبز آهن ۰/۰۰۰۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه)

اثر دوز فتوکاتالیست

یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر راندمان تخریب، دوز نانوکاتالیست است که مقدار بهینه آن بهترین عملکرد را خواهد داشت و منجر به کاهش هزینه‌ها می‌گردد. بر اساس نمودار ۲، بیشترین میزان راندمان تخریب در دوز نانوکاتالیست ۰/۰۰۳ گرم بر لیتر به میزان ۰/۹۰/۷ و کمترین میزان تخریب در دوز نانوکاتالیست ۰/۰۰۰۵ گرم بر لیتر به میزان ۰/۵۳/۴ بود که نشان می‌دهد با افزایش دوز نانوکاتالیست، میزان تخریب تا دوز مشخصی سیر صعودی دارد و از آن مقدار به بعد کمی کاهش پیدا می‌کند، زیرا با افزایش مقدار دوز نانوکاتالیست، میزان تولید رادیکال‌های H^+ بیشتر شده و در نتیجه تخریب رنگ افزایش پیدا می‌کند و زمانی که دوز نانوکاتالیست به بیش از مقدار اشباع می‌رسد، سبب ایجاد کدورت و پراکنش نور شده و مانع عبور نور می‌گردد، در نتیجه سرعت واکنش کاهش پیدا می‌کند. در غلظت کمتر از میزان بهینه، نانوکاتالیست به عنوان عامل محدودکننده عمل می‌کند و تولید رادیکال جهت تخریب آلاینده کمتر می‌شود و نور نقش بیشتری را ایفا می‌کند (۳۸، ۳۹).

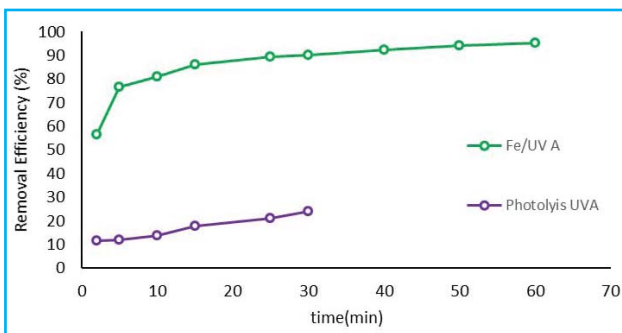
مطالعه اسودی با عنوان تخریب فتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ با استفاده از (اکسید تیتانیوم) TiO_2 نشان داد که بیشترین میزان تخریب در دوز نانوکاتالیستی ۱/۶ میلی‌گرم بر لیتر است و از آن به بعد مقدار آن تقریباً ثابت می‌شود، زیرا افزایش مقدار TiO_2

مقایسه فرآیندهای فتوکاتالیست سبز آهن و فتولیز UVA

بر اساس نمودار ۴ در مقایسه کارایی فرآیندهای مختلف حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، فتوکاتالیست سبز آهن در حضور نور UVA بیشترین کارایی تخریب را نسبت به فرآیند جذب سطحی و فتولیز نور UVA داشت. راندمان تخریب فتوکاتالیستی سبز آهن در زمان ۶۰ دقیقه برابر ۹۵/۲٪ و همچنین میزان تخریب برای فتولیز نور UVA در زمان ۳۰ دقیقه برابر با ۲۴/۱٪ به دست آمد.

در مطالعه نینگ ما با عنوان تخریب اسیدهیومیک توسط فتوکاتالیست (آلومینیوم اکسید/ اسیدهیومیک / تیتانیوم اکسیدونقره) $Ag-TiO_2/HAP/Al_2O_3$ به همراه فیلتراسیون، فتولیز نور UVA به تنهایی کمترین میزان حذف (۱۰٪) و فتوکاتالیست تخریب اسیدهیومیک به همراه فیلتراسیون (۸۸٪) بیشترین میزان تخریب را داشتند (۴۳).

در مطالعه کاو و هو تحت عنوان تخریب فتوکاتالیستی آنتی بیوتیک توسط (اکسیدتیتانیوم / لامپ led / اشعه فرابنفش) $UVA/LED/TiO_2$ ، بیشترین میزان حذف به ترتیب برای فتوکاتالیست (اکسیدتیتانیوم / لامپ led / اشعه فرابنفش) $UVA/LED/TiO_2$ (۱۰۰٪)، جذب سطحی TiO_2 (۸۴٪) و سپس نور UVA (۱۷٪) به دست آمد (۴۴).



نمودار ۴. مقایسه فرآیند فتوکاتالیست سبز آهن، فتولیز UVA

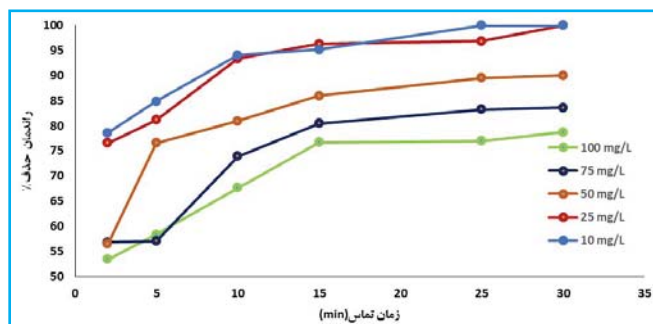
مکانسیم تخریب ری اکتیو رد ۱۹۸ توسط نانوذرات سبز آهن در حضور نور UVA نانوذرات آهن یک نانوکاتالیست‌های عالی جهت تخریب آلاینده‌ها از آب و فاضلاب هستند که در فرآیند فتوکاتالیستی،

سرعت زیاد افزایش می‌یابد و بعد از آن به میزان کمتری ولی باز هم افزایش می‌یابد. بر اساس نمودار ۲، با افزایش زمان واکنش راندمان تخریب برای تمامی غلظت‌های اولیه رنگ، روند افزایش را نشان می‌دهد، اما این افزایش راندمان تا زمان ۲۵ دقیقه با شیب (سرعت) بسیار زیادی اتفاق افتاده و سپس از آن به بعد با شیب کمتری ادامه می‌یابد. بالاترین راندمان تخریب برای غلظت‌های ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر رخ داده که برای این غلظت در زمان ۲۵ دقیقه ۹۶/۸۳٪ حاصل شد و از آن به بعد به صورت کامل تخریب می‌شود.

در مطالعه جورفی و همکاران که در خصوص تخریب فتوکاتالیستی رنگ آزو از فاضلاب نساجی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های TiO_2 صورت گرفت، راندمان تخریب ۹۱٪ در غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=3$ و دوز نانوکامپوزیت ۲ گرم بر لیتر به دست آمد (۳۳).

در مطالعه اسحاقی و همکاران با عنوان تخریب فتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ با استفاده از نانوکامپوزیت کربن فعال TiO_2 ، با افزایش زمان تماس تا ۲۱۰ دقیقه، تخریب صورت گرفت و بعد از ۲۰ ساعت، تخریب به ۹۷٪ رسید (۴۲).

مطالعه ملکوتیان و همکاران با عنوان حذف رودامین ب و سیانید با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم نشان داد که با افزایش زمان تابش، تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر شده و در نتیجه کارایی تخریب بیشتر می‌گردد (۴۱).



نمودار ۳. اثر زمان تماس و غلظت بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات سبز آهن در حذف رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ از محلول‌های آبی ($pH=3$ ، دوز نانوکاتالیست ۰/۰۰۳ میلی‌گرم بر لیتر)

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt$$

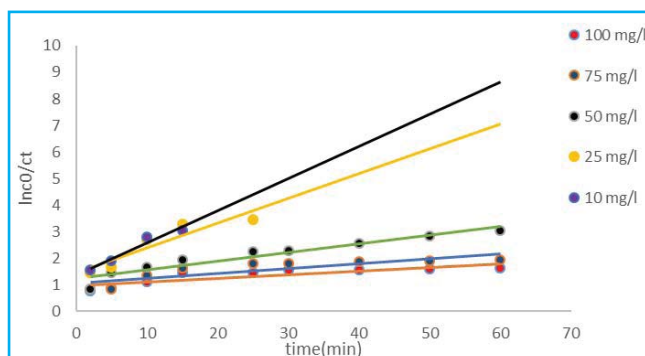
معادله ۶:

در این معادله C_t غلظت باقی مانده ری اکتیو رد ۱۹۸ پس از مدت زمان انجام شده برحسب میلی گرم بر لیتر، C_0 غلظت ری اکتیو رد ۱۹۸ بر حسب میلی گرم بر لیتر، t (دقیقه) زمان واکنش مورد نظر و K ثابت سرعت واکنش معادله سینیتیک شبه درجه اول برحسب (عکس دقیقه) می باشد.

جهت تعیین سرعت و درجه واکنش تخریب فتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ بر اساس مطالعاتی که صورت گرفته است، از معادله سینیتیک شبه درجه اول استفاده می گردد (۴۷).

مقدار R^2 و K سینیتیک شبه درجه اول در جدول ۱ آمده است و همچنین نمودار شماره ۵، نمودار سینیتیک شبه درجه اول تخریب رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ در این فرآیند را نشان می دهد.

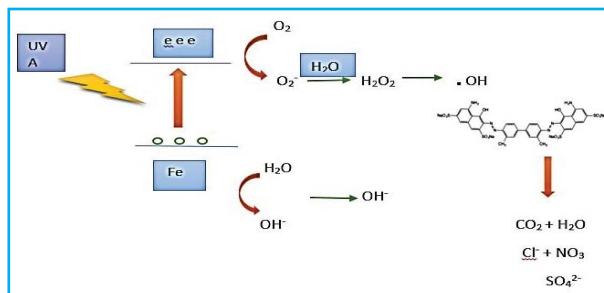
بر اساس جدول ۱، بیشترین مقدار ثابت سرعت تجزیه (K_{obs}) مربوط به غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر برابر $3 - 10 \times 10^{-2}$ عکس دقیقه بود و با افزایش غلظت، این مقدار کاهش پیدا می کرد. مطالعه کوئار و همکاران نشان داد که هرچه غلظت رنگ بیشتر شود، مقدار ثابت سرعت تخریب نیز کمتر می شود، زیرا در غلظت های بالا تولید محصولات حد واسط بیشتر شده و تولید رادیکال های هیدروکسید کاهش پیدا می کند، در نتیجه ثابت سرعت تخریب کمتر می گردد (۳۶).



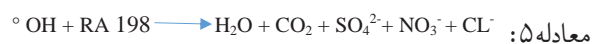
نمودار ۵. نمودار سینیتیک درجه اول کاذب فرآیند تخریب فتوکاتالیستی ری اکتیو رد ۱۹۸ به وسیله نانوذرات سبز آهن در غلظت های مختلف

آهن سبز با جذب فتون یا نور با انرژی معادل یا بیشتر از باند گپ نانوکاتالیست، باعث انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت می شود. این پدیده منجر به تشکیل حفره در باند ظرفیت و انتقال الکترون به باند هدایت می شود که این الکترون در باند هدایت سبب تبدیل اکسیژن به مولکول آنیونی سوپراکسید ($^{\circ}O_2^-$) شده و مولکول $^{\circ}O_2^-$ با جذب مولکول آب سبب تولید رادیکال های OH^- می گردد و در نهایت رادیکال های OH^- با رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ واکنش داده و در باعث تبدیل آلاینده به محصولات بی ضرر مانند SO_4^{2-} ، CO_2 ، H_2O ، Cl^- ، NO_3^- (دی اکسید کربن، آب، کلر، نیترات، سولفات) می شود (۴۲، ۴۵).

معادلات ۲-۵ مکانیسم تخریب رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ به وسیله نانوذرات سبز آهن را نشان می دهد (۴۲، ۴۶).



شکل ۵. مکانیسم تخریب ری اکتیو رد ۱۹۸ (۴۲)



سینیتیک تخریب فتوکاتالیستی ری اکتیو رد ۱۹۸

به منظور تعیین سینیتیک، واکنش تخریب فتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ در غلظت و زمان های مختلف با دوز مشخص نانوذره صورت گرفت. ابتدا مقدار اولیه آلاینده و سپس مقدار باقی مانده پس از فرآیند تخریب فتوکاتالیستی اندازه گیری شد. به منظور بررسی چگونگی روند فرآیند فتوکاتالیستی از معادله ۲ استفاده شد. معادله زیر قانون سینیتیک شبه درجه اول را بیان می کند.

جدول ۱. پارامترهای سینتیک تخریب ری اکتیو رد ۱۹۸ به وسیله نانوذرات سبز آهن در حضور نور UVA (جدول کامل فارسی شود)

(غلظت میلی گرم بر لیتر)	معادله	Kobs (عکس دقیقه)	R ²	t _{1/2} (دقیقه)
۱۰	$Y = -0.1213X + 1/356$	$1/2 \times 10^{-3}$	۰/۹۵	۵/۷
۲۵	$Y = -0.0937X + 1/440.8$	0.9×10^{-3}	۰/۸۵	۷/۳
۵۰	$Y = -0.0329X + 1/2293$	$3/2 \times 10^{-3}$	۰/۹۱	۲۱/۱
۷۵	$Y = -0.0182X + 1/0.697$	0.189×10^{-3}	۰/۷۲	۳۸/۱
۱۰۰	$Y = -0.0134X + 0.9806$	0.134×10^{-3}	۰/۷۱	۵۱/۷

نتیجه گیری

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

فرآیند فتوکاتالیستی نور مرئی در حضور نانوذرات سبز آهن توانایی بالایی در تخریب رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ را دارد. آنالیزهای مختلف نشان داد که نانوذرات سبز آهن به صورت متخلخل بوده است. همچنین پارامترهای مختلفی از جمله pH، زمان تماس، دوز نانوذره و غلظت می‌تواند بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸ تأثیرگذار باشد و بیشترین درصد حذف در pH=۳، دوز نانوکاتالیست ۰/۰۰۳ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۵ دقیقه و غلظت رنگ ری اکتیو رد ۱۹۸، ۲۵ میلی گرم بر لیتر برابر با ۹۶٪/۲ به دست آمد. همچنین سینتیک واکنش از معادله درجه ۱ تبعیت می‌کند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد به عنوان طرح تحقیقاتی مصوب به شماره ۴۵۵۸۳۴ می‌باشد. بدین وسیله از پرسنل آزمایشگاه تحقیقات دانشکده بهداشت بیرجند جهت همکاری در انجام پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

References

- Dehvari, M., et al., Evaluation of maize tassel powder efficiency in removal of reactive red 198 dye from synthetic textile wastewater. 2013.
- Mondal, S., Methods of dye removal from dye house effluent—an overview. Environmental Engineering Science, 2008. 25(3): p. 383-396.
- Ozmen, E.Y., et al., Synthesis of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions. Bioresource Technology, 2008. 99(3): p. 526-531.
- Crini, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresource technology, 2006. 97(9): p. 1061-1085.
- Dehghani, M., et al., Optimization of the parameters influencing the photo-Fenton process for the decolorization of Reactive Red 198 (RR198). Jundishapur Journal of Health Sciences, 2015. 7(2).
- Mahanta, D., et al., Adsorption of sulfonated dyes by polyaniline emeraldine salt and its kinetics. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. 112(33): p. 10153-10157.
- Verma, D.K. and R.M. Banik, Decolorization of triphenylmethane dyes using immobilized fungal biomass. Int J Res, 2013. 4: p. 1-12.
- Lee, J.-W., et al., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. Dyes and pigments, 2006. 69(3): p. 196-203.
- Daneshvar, N., et al., Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. 615(2): p. 165-174.
- Peng, Y., et al., NaNO₂/FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7. Chemosphere, 2008. 71(5): p. 990-997.
- Assadi, A., et al., Decolorization of direct poly azo dye with nanophotocatalytic UV/NiO process. International Journal of Environmental Health Engineering, 2012. 1(1): p. 31.
- Moussavi, G. and M. Mahmoudi, Removal of azo and

- anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 2009. 168(2-3): p. 806-812.
13. Galindo, C., P. Jacques, and A. Kalt, Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, 2001. 45(6-7): p. 997-1005.
 14. Daneshvar, N., et al., Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: comparison and modeling of reaction kinetics. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2006. 41(8): p. 1273-1290.
 15. Khataee, A., M.-N. Pons, and O. Zahraa, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 168(1): p. 451-457.
 16. Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008. 9(1): p. 1-12.
 17. Li, X., C. Fan, and Y. Sun, Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO₂ suspensions by increasing cation strength. *Chemosphere*, 2002. 48(4): p. 453-460.
 18. Hisaindee, S., M. Meetani, and M. Rauf, Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013. 49: p. 31-44.
 19. An, S., et al., Enhancement removal of crystal violet dye using magnetic calcium ferrite nanoparticle: study in single-and binary-solute systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015. 94: p. 726-735.
 20. Huang, L., et al., Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: comparative study of the reactivity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. 130: p. 295-301.
 21. Prasad, K.S., P. Gandhi, and K. Selvaraj, Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As (III) and As (V) from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2014. 317: p. 1052-1059.
 22. Machado, S., et al., Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*, 2013. 445: p. 1-8.
 23. Weng, X., et al., Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products*, 2013. 51: p. 342-347.
 24. Kumar, K.P., W. Paul, and C.P. Sharma, Green synthesis of gold nanoparticles with *Zingiber officinale* extract: characterization and blood compatibility. *Process Biochemistry*, 2011. 46(10): p. 2007-2013.
 25. Pourmortazavi, S.M., et al., Procedure optimization for green synthesis of silver nanoparticles by aqueous extract of *Eucalyptus oleosa*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. 136: p. 1249-1254.
 26. Sh, E.O. and E. El, Fast and Biocompatible Synthesis of Silver Nanoparticles Using Thyme Leaf Strawberry Leaf and Evaluation of its Antimicrobial Activity. *Journal of Applied Research in Chemistry*, 2018. 11(4): p. 51-59.
 27. Samadi, Z., et al., Investigation of Photocatalytic Reduction of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Using Green Iron Nanoparticles: A Laboratory Study. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 2017. 15(12): p. 1133-1146.
 28. Shahwan, T., et al., Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 172(1): p. 258-266.
 29. Tavosi, F., et al., Green Synthesis of Iron Nano Particles Using *Mentha longifolia* L. Extract. *Journal of Medicinal Plants*, 2018. 2(66): p. 135-144.
 30. Deniz, F. and S.D. Saygideger, Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination*, 2011. 268(1-3): p. 6-11.
 31. Dianati Tilaki, R., et al., Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 2014. 24(118): p. 158-169.
 32. Ahmadimoghadam, M., et al., Efficiency Study on Nanophotocatalytic Degradation and Detoxification of CI direct blue 86 from Aquatic Solution Using UVA/TiO₂ and UVA/ZnO. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 2016. 26(143): p. 145-159.
 33. Jorfi, S., et al., Visible Light Photocatalytic Degradation of Azo Dye and a Real Textile Wastewater Using Mn, Mo, La/TiO₂/AC Nanocomposite. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 2018. 32(2): p. 215-227.
 34. Setarehshenas, N., et al., Photocatalytic Degradation of Basic Red 46 Azo Dye using Activated Carbon-doped ZrO₂/UV Process. *Applied Chemistry*, 2018. 13(48): p. 53-66.
 35. Khodadadi, M., et al., Synthesis and characterizations of FeNi₃@ SiO₂@ TiO₂ nanocomposite and its application in photo-catalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. 255: p.

- 224-232.
36. Kaur, S. and V. Singh, TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 141(1): p. 230-236.
37. Armağan, B. and M. Turan, Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*, 2004. 170(1): p. 33-39.
38. Asvadi, F., et al., Investigation of affecting operational parameters in photocatalytic degradation of Reactive Red 198 with TiO₂: optimization through response surface methodology. *Advances in Environmental Technology*, 2017. 2(4): p. 169-177.
39. Razali, N.A. and S.A. Othman, Synthesis and Characterization of Nitrogen Doped with Titanium Dioxide at Different Calcination Temperature by using Sol-Gel Method. *Journal of Science and Technology*, 2017. 9(3).
40. Aghajari, N., et al., Photocatalytic removal of Reactive Red 198 from Aqueous Solution using titanium dioxide photocatalyst supported on Fe-ZSM-5 zeolite. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 2017. 27(150): p. 137-157.
41. Malakootian, M., S. Dowlatshahi, and M. Hashemi Cholicheh, Reviewing the photocatalytic processes efficiency with and without hydrogen peroxide in cyanide removal from aqueous solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 2013. 23(104): p. 69-78.
42. Eshaghi, A., S. Hayeripour, and A. Eshaghi, Photocatalytic decolorization of reactive red 198 dye by a TiO₂-activated carbon nano-composite derived from the sol-gel method. *Research on Chemical Intermediates*, 2016. 42(3): p. 2461-2471.
43. Ma, N., et al., Performing a microfiltration integrated with photocatalysis using an Ag-TiO₂/HAP/Al₂O₃ composite membrane for water treatment: Evaluating effectiveness for humic acid removal and anti-fouling properties. *Water research*, 2010. 44(20): p. 6104-6114.
44. Cai, Q. and J. Hu, Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO₂ photocatalysis: decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity. *Journal of hazardous materials*, 2017. 323: p. 527-536.
45. Akbari-Adergani, B., et al., Removal of dibutyl phthalate from aqueous environments using a nanophotocatalytic Fe, Ag-ZnO/VIS-LED system: modeling and optimization. *Environmental technology*, 2018. 39(12): p. 1566-1576.
46. Mathumba, P., Nanostructured membranes embedded with hyperbranched polyethyleneimine (HPEI) hosts and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles for water purification. 2016, University of Johannesburg.
47. Bayat Bidkopeh, R., M. Ebrahimi, and B. Keyvani, Removal of 206 acid dye contaminated water by Bentonite / ZnFe₂O₄ nanophotocatalyst in batch reactor using Taguchi test design. *Journal of Water and Wastewater*, 2013. 24(3): p. 128-136.